

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-075982

(43)Date of publication of application : 11.03.2004

(51)Int.Cl.

C08G 18/40  
C09J 5/00  
C09J129/08  
C09J135/00  
C09J175/04

(21)Application number : 2003-159013

(71)Applicant : ROHM & HAAS CO

(22)Date of filing : 04.06.2003

(72)Inventor : BRINKMAN LARRY FRANK

(30)Priority

Priority number : 2002 387511 Priority date : 10.06.2002 Priority country : US

### (54) URETHANE POLYMER COMPOSITION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a moisture-reactive hot-melt adhesive composition useful as an adhesive, and to provide a method for adhering base materials by using the composition.

**SOLUTION:** This moisture-reactive hot-melt composition is formed by kneading components (a), (b), and (c): (a) at least one polyol which is selected from a group comprising a polyether polyol, a polyester polyol, a polyester ether polyol, a polyether ester polyol, and a mixture thereof; (b) at least one polyisocyanate; and (c) at least one fatty polyol which is selected from a group comprising a polyhydroxy fatty acid, a polyhydroxyamide of a fatty acid, a polyhydroxyester of the fatty acid, a polymerized fatty polyol, and a mixture thereof, but is not selected from a non-modified castor oil, nor any non-modified esters of ricinolic acid.



(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-75982

(P2004-75982A)

(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**C08G 18/40**  
**C09J 5/00**  
**C09J 129/08**  
**C09J 135/00**  
**C09J 175/04**

F I

**C08G 18/40**  
**C09J 5/00**  
**C09J 129/08**  
**C09J 135/00**  
**C09J 175/04**

テーマコード(参考)

4 J 0 3 4  
 4 J 0 4 0

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2003-159013 (P2003-159013)  
 (22) 出願日 平成15年6月4日 (2003.6.4)  
 (31) 優先権主張番号 60/387511  
 (32) 優先日 平成14年6月10日 (2002.6.10)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 590002035  
 ローム アンド ハース カンパニー  
 ROHM AND HAAS COMPANY  
 アメリカ合衆国 19106-2399  
 ペンシルベニア州 フィラデルフィア、イ  
 ンディペンデンス モール ウエスト 1  
 OO  
 (74) 代理人 100073139  
 弁理士 千田 稔  
 (74) 代理人 100101281  
 弁理士 辻永 和徳  
 (74) 代理人 100112586  
 弁理士 橋本 幸治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ウレタンポリマー組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】接着剤として有用な水分反応型ホットメルト接着剤組成物および本組成物による基材接着方法の提供。

【解決手段】(a) ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリオール；(b) 少なくとも一つのポリイソシアネート(c) ポリヒドロキシル脂肪酸、脂肪酸のポリヒドロキシルアミド、脂肪酸のポリヒドロキシルエステル、重合型脂肪ポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる脂肪ポリオールであって、非変成ひまし油またはリシノール酸のいかなる非変成エステルも含有しない少なくとも一つの脂肪ポリオール、を含んでなる成分を混和することにより形成される、水分反応型ホットメルト接着剤組成物および本組成物を加熱し、水分の存在下で第一の基材に塗布し、第二の基材と接触後、冷却させる接着方法。

10

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの第1のポリオール；

(b) 少なくとも一つのポリイソシアネート；及び

(c) ポリヒドロキシル脂肪酸、脂肪酸のポリヒドロキシルアミド、脂肪酸のポリヒドロキシルエステル、重合型脂肪ポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる脂肪ポリオールであって、非変成ヒマシ油またはリシノール酸のいかなる非変成エステルも含有しない少なくとも一つの脂肪ポリオール。

を含んでなる成分を混和することにより形成される水分反応型ホットメルト組成物。

## 【請求項 2】

前記脂肪ポリオールが、ヒドロキシル化大豆油、水素化ヒマシ油、重合ヒマシ油、ヒドロキシエチルリシノレート、ヒドロキシエチルリシノールアミド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリヒドロキシル化合物を含んでなる請求項1の組成物。

## 【請求項 3】

前記成分がスチレン／アリルアルコールコポリマー、アンハイドライド官能性コポリマー、スチレン／アリルアルコール／無水マレイン酸コポリマー、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる官能性コポリマーを更に含んでなる請求項1の組成物。

## 【請求項 4】

前記第1のポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオールと少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含んでなる請求項1の組成物。

## 【請求項 5】

前記ポリイソシアネートが2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリイソシアネート化合物を含んでなる請求項1の組成物。

## 【請求項 6】

前記成分が1.8 / 1 ~ 3.0 / 1 の当量基準でのNCO / OH基の比を有する請求項1の組成物。

## 【請求項 7】

前記脂肪ポリオールがヒドロキシル化大豆油、水素化ヒマシ油、重合ヒマシ油、ヒドロキシエチルリシノレート、ヒドロキシエチルリシノールアミド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリヒドロキシル化合物を含んでなり；前記成分がスチレン／アリルアルコールコポリマー、アンハイドライド官能性コポリマー、スチレン／アリルアルコール／無水マレイン酸コポリマー、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる官能性コポリマーを更に含んでなり；前記第1のポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオールと少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含んでなり；前記ポリイソシアネートが2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリイソシアネート化合物を含んでなり；そして前記成分が1.8 / 1 ~ 3.0 / 1 の当量基準でのNCO / OH基の比を有する請求項1の組成物。

## 【請求項 8】

(a) ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの第1のポリオール；少なくとも一つのポリイソシアネート；及びポリヒドロキシル脂肪酸、脂肪酸のポリヒドロキシルアミド、脂肪酸のポリヒドロキシルエステル、重合型脂肪ポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる脂肪ポリオールであって、非変成ヒマシ油またはリシノール酸のいかなる非変成エステルも含有しない少なくとも一つの脂肪ポリオール、を含んでなる成分を混和することを含んでなる方法により

水分反応型ホットメルト組成物を製造し；

- (b) 前記ポリマー組成物を加熱し；
- (c) 前記加熱されたポリマー組成物を水分の存在下で第1の基材に塗布し、
- (d) 前記塗布された加熱ポリマー組成物を第2の基材と接触させ；そして
- (e) 前記ポリマー組成物を冷却するかあるいは冷却せることを含んでなる基材を接着する方法。

**【請求項9】**

前記脂肪ポリオールが、ヒドロキシル化大豆油、水素化ヒマシ油、重合ヒマシ油、ヒドロキシエチルリシノレート、ヒドロキシエチルリシノールアミド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリヒドロキシル化合物を含んでなる請求項8の方法。  
10

**【請求項10】**

前記脂肪ポリオールがヒドロキシル化大豆油、水素化ヒマシ油、重合ヒマシ油、ヒドロキシエチルリシノレート、ヒドロキシエチルリシノールアミド、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリヒドロキシル化合物を含んでなり；前記成分がスチレン／アリルアルコールコポリマー、アンハイドライド官能性コポリマー、スチレン／アリルアルコール／無水マレイン酸コポリマー、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる官能性コポリマーを更に含んでなり；前記第1のポリオールが少なくとも一つのポリエステルポリオールと少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含んでなり；前記ポリイソシアネートが2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つのポリイソシアネート化合物を含んでなり、そして前記成分が1. 8 / 1 ~ 3. 0 / 1 の当量基準でのNCO / OH基の比を有する請求項8の方法。  
20

**【発明の詳細な説明】**

**【0001】**

**【発明の属する技術分野】**

本発明はウレタンポリマー組成物、特に接着剤として有用な水分反応型ホットメルトウレタンポリマー組成物に、またこのような組成物により基材を接着する方法に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】**

ウレタンポリマー組成物において成分としてヒマシ油を使用することは、「ポリウレタンハンドブック、第2版 (Polyurethane Handbook, 2nd edition)」、G. Oertel編、Hanser Publishers、1993において当業界で公知である。ヒマシ油はこの組成物に架橋をもたらすと考えられる。米国特許出願09/843706は、ポリオールとポリイソシアネートを含有するポリウレタンプレポリマー形成反応混合物の中にヒマシ油を組み込んだ水分反応型ホットメルト接着剤を開示している。これらの接着剤は良好な性質に到達しているが、配合を調整して、性質の特定のバランスを得るために、ヒマシ油の代替品が望まれる。  
30

**【0003】**

英国特許第2278350号は、硬化ウレタンポリマー組成物中で一つあるいはそれ以上の長鎖エチレン型不飽和脂肪酸のヒドロキシル化ジグリセリドあるいはトリグリセリドを単独のポリオールとして使用することを開示している。米国特許第4, 742, 112号は、ポリヒドロキシルリシノレート化合物と少なくとも一つのヒドロキシル基を持つC<sub>2</sub> ~ C<sub>6</sub>炭化水素ポリマーを有するポリオール混合物を開示している。  
40

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明者が直面している問題は、水分反応型ホットメルト接着剤組成物においてポリオールの一つとして非変成ヒマシ油の代替品を提供することである。加えて、再生可能および／または天然の原料源から誘導される非変成ヒマシ油以外の有用なポリオールを見出すことが望ましい。驚くべきことには、本発明者は、ウレタン組成物中に非変成ヒマシ油以外  
50

の種々のヒドロキシル官能性脂肪化合物を組み込むことにより、有用な性質の水分反応型接着剤が生成することを見出した。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の第1の態様においては、

(a) ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの第1のポリオール；

(b) 少なくとも一つのポリイソシアネート；及び

(c) ポリヒドロキシル脂肪酸、脂肪酸のポリヒドロキシルアミド、脂肪酸のポリヒドロキシルエステル、重合型脂肪ポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる脂肪ポリオールであって、非変成ヒマシ油またはリシノール酸のいかなる非変成エステルも含有しない少なくとも一つの脂肪ポリオール。

を含んでなる成分を混和することにより形成される水分反応型ホットメルト組成物が提供される。

#### 【0006】

本発明の第2の態様においては、

(a) ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも一つの第1のポリオール；少なくとも一つのポリイソシアネート；及びポリヒドロキシル脂肪酸、脂肪酸のポリヒドロキシルアミド、脂肪酸のポリヒドロキシルエステル、重合型脂肪ポリオール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれ、前記脂肪ポリオールが非変成ヒマシ油またはリシノール酸のいかなる非変成エステルも含有しない少なくとも一つの脂肪ポリオールを含んでなる成分を混和することを含んでなる方法により水分反応型ホットメルト組成物を製造し；

(b) 前記ポリマー組成物を加熱し；

(c) 前記加熱されたポリマー組成物を水分の存在下で第1の基材に塗布し；

(d) 前記塗布された加熱ポリマー組成物を第2の基材と接触させ；そして

(e) 前記ポリマー組成物を冷却するかあるいは冷却させる

ことを含んでなる基材を接着する方法が提供される。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の組成物は水分反応型ホットメルト接着剤組成物である。本明細書において「水分反応型」とは、この組成物がイソシアネート基を含有して、水と反応して、望ましくはこの接着剤組成物の分子量を増加させるか、および／またはこの接着剤組成物を架橋させ、水と接触させた後の接着剤の強度特性を増大させることを意味する。本明細書において「ホットメルト」とは、固体、半固体、または粘性物質であってもよく、加熱して、基材への塗布と接着に好適な粘度の流動性接着剤を提供することができる接着剤を意味する。

#### 【0008】

本発明の水分反応型ホットメルト接着剤組成物は、少なくとも一つのポリイソシアネートを包含する成分、すなわち、少なくとも2個のイソシアネート基を保持するイソシアネートを混和することにより形成される。使用してもよいポリイソシアネートは、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1-メトキシ-2, 4-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソ

10

20

30

40

50

ホロンジイソシアネート、4, 4', 4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリスチレンポリフェニレンポリイソシアネート、2, 4, 6-トルエントリイソシアネート、4, 4'-ジメチルージフェニルメタンテライソシアネート、2000未満のMnを有し、少なくとも2個のイソシアネート基を保持するプレポリマー、及びこれらの混合物などの芳香族、脂肪族、あるいは脂環式のポリイソシアネート、及びこれらの組み合わせを包含する。好ましいのは、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4, 4'-MDIとも呼ばれる)、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2, 4'-MDIとも呼ばれる)、及びこれらの混合物である。

## 【0009】

本発明の水分反応型ホットメルト接着剤組成物は、少なくとも一つのポリオールを包含する成分を混和することにより形成される。ポリオールは2個あるいはそれ以上のヒドロキシル官能基を持つ化合物である。ポリオールは「ポリヒドロキシル」化合物としても知られる。好適なポリオールは広く多様な化合物を包含しており、これら的一部は「ポリウレタンハンドブック、第2版(Polyurethane Handbook, 2nd edition)」、G. Oertel編、Hanser Publishers、1994に記述されている。このヒドロキシル官能基に加えて、好適なポリオールは、例えば、カルボニル基、カルボキシル基、アンハイドライド基、不飽和基、または他の官能基などの他の官能基を含有してもよい。好適なポリオールは、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ヒマシ油以外の脂肪ポリオール、及びこれらの混合物を包含する。好適なポリオールは結晶性、半結晶、あるいは非晶質ポリオールから独立に選ばれてもよい。好適なポリオールは、また、1分子当たり2個あるいはそれ以上のヒドロキシル基を持つ化合物も包含するが、これらは、0あるいは1個のヒドロキシル基を含有するが、それ以外は類似である相対的に少量の分子と混和されてもよい(例えば、これらは天然起源の化合物であるか、あるいは天然起源の化合物から誘導されるため)。

## 【0010】

本発明の実施においては、成分の混和物は、少なくとも一つの次の類のポリオール、すなわち、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール；ポリエーテルエストルポリオール、またはこれらの混合物から的一つあるいはそれ以上ポリオールを包含する少なくとも一つのポリオール(本明細書では「第1のポリオール」と呼ぶ)を包含する。例えば、ヒドロキシル官能性ポリブタジエンなどの炭化水素ポリマーをベースとするポリオールは、ポリウレタン反応に関与することが知られているが、これらは本発明の第1のポリオールとして好ましいと考えられない。

## 【0011】

本発明での使用に好適なポリエステルポリオールは、二酸、またはこれらのモノエステル、ジエステル、またはアンハイドライド対応物、及びジオールから形成されるものを包含する。この二酸は、分岐鎖、非分岐鎖、あるいは環状の材料を含む飽和C<sub>4</sub>～C<sub>12</sub>脂肪族酸、および/またはC<sub>8</sub>～C<sub>15</sub>芳香族酸であってもよい。好適な脂肪族酸の例は、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 12-ドデカンジオン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、及び2-メチルペンタンジオン酸を包含する。好適な芳香族酸の例は、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルアミンジカルボン酸、及びこれらの混合物を包含する。このジオールはC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>分岐鎖、非分岐鎖、あるいは環状の脂肪族ジオールであってもよい。好適なジオールの例は、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3-ブタンジオール、ヘキサンジオール、2-メチル-2, 4-ペنتандジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、1, 12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、及びこれらの混合物を包含する。種々の好適なポリエステルポリオールの混合物も本発明での使用に好適である。好ましいポリエステルポリオールは、オルトフタレート-ジエチレングリコール

10

20

30

40

50

をベースとしたポリエステルポリオールである。このポリオールは、好ましくは250～8,000、より好ましくは250～3,000の重量平均分子量（ゲルパーキューションクロマトグラフィで測定した「M<sub>w</sub>」）を有し、そして好ましくは5未満、より好ましくは2未満の酸価を有する。

#### 【0012】

本発明での使用に好適なポリエーテルポリオールは、分岐鎖及び非分岐鎖のアルキレン基を含むポリオキシ-C<sub>2</sub>～C<sub>6</sub>-アルキレンポリオールを包含する。好適なポリエーテルポリオールの例は、例えば、アルキレンオキシドの多価アルコールとの反応生成物、ポリエチレンオキシド、ポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)、ポリ(1,2-ブチレンオキシド)、エチレンオキシドと1,2-ブロピレンオキシドのランダムあるいはブロックコポリマー、及びこれらの混合物を包含する。種々の好適なポリエーテルポリオールの混合物も本発明での使用に好適である。この好ましいポリエーテルポリオールは、ポリブロピレンオキシドとしても知られているポリブロピレングリコールである。このポリエーテルポリオールは、好ましくは800～8,000、より好ましくは1,000～3,000の重量平均分子量（ゲルパーキューションクロマトグラフィにより測定した「M<sub>w</sub>」）を有する。

#### 【0013】

本発明の実施においては、この好ましい第1のポリオールはポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、及びこれらの混合物である。より好ましいのは、少なくとも一つのポリエステルポリオールと少なくとも一つのポリエーテルポリオールを含有する混合物である。

#### 【0014】

本発明の実施においては、この第1のポリオールに加えて、この成分は少なくとも一つの脂肪ポリオールを包含する。本明細書において「脂肪」は一つあるいはそれ以上の脂肪酸の残基を含有する化合物を意味する。脂肪酸は当業界でよく知られている。これらは、例えば、R. A. Burnsにより「化学の基礎、第3版(Fundamentals of Chemistry)、(Prentice Hall, 1999)」で記述されている。脂肪酸は少なくとも4個の炭素原子の鎖長を持つ長鎖カルボン酸である。一部は更に長い鎖を有するが、通常の脂肪酸は4個～18個の炭素原子の鎖長を有する。直鎖、分岐鎖、あるいは環状の脂肪族基がこの長鎖に結合してもよい。脂肪酸残基は飽和あるいは不飽和でもよく、そしてこれらは天然起源であるか、あるいは付加を受けたものである例えばアルキル基、エポキシド基、ハロゲン、スルホネート基、またはヒドロキシル基を含む官能基を含有してもよい。好適な脂肪ポリオールは、この化合物がポリオールである限り例えば、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、及びこれらの混合物を包含する。好適な脂肪ポリオールの更なる例は、この脂肪化合物がポリオールである限り、例えば、脂肪酸ダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマー；脂肪酸エステルのダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマー；脂肪酸アミドのダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマー；脂肪酸、脂肪酸のエステル、及び脂肪酸のアミドの混合物のダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマー、またはこののようなダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマーの混合物を包含する。好適な脂肪ポリオールのヒドロキシル官能基は、この脂肪酸残基の上に、この分子の他の部分の上に、あるいはこの両方の上に存在する。

#### 【0015】

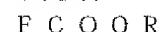
本発明での使用に好適な脂肪ポリオールの一つの類は、ポリヒドロキシル脂肪酸の類である。ポリヒドロキシル脂肪酸は普通天然に見出されないが、天然起源のポリヒドロキシル脂肪酸が好適である。ポリヒドロキシル脂肪酸は脂肪酸をヒドロキシル化（すなわち、ヒドロキシル基を付加する）ことにより普通製造される。通常、人工あるいは天然起源であってもよいが不飽和脂肪酸から出発することにより、脂肪酸をヒドロキシル化するいくつかの方法が存在する。複数のヒドロキシル基を脂肪酸に付加することにより、あるいはリシノール酸などの天然にヒドロキシル基を含有する脂肪酸に、あるいはDromopho

the *c a pluvialis* または *Lesquerella fendleri* から誘導される油の酸残基に一つあるいはそれ以上ヒドロキシル基を付加することにより、好適なポリヒドロキシ脂肪酸を得てもよい。どのようなポリ不飽和脂肪酸も一度以上ヒドロキシル化して、好適なポリヒドロキシル脂肪酸を得てもよく；ポリ不飽和脂肪酸のいくつかの例は、リノール酸または菜種、アマニ、大豆、キリ、紅花、ピーナッツ、トウモロコシ、または綿実からの油の脂肪酸残基を包含する。脂肪ポリオールとして使用されるか、あるいは脂肪ポリオールの製造に使用される脂肪酸の大部分は、脂肪酸残基とこの油分子の残部の間のエステル結合（本明細書で以下に述べられる）を開裂することにより天然油から得られる。

## 【0016】

10

本発明での使用に好適な脂肪ポリオールの第2の類は、化学構造



を有する脂肪酸エステルの類であり、ここで、Fは脂肪酸残基であり、Rは有機基である。FとRの間の結合はエステル結合として知られる。このような化合物は2個あるいはそれ以上のヒドロキシル基を有するならば好適である。このようなエステルは広い多様な方法で製造されてもよく、あるいは天然に見出されてもよい。基Rは追加的なOH基を有してもよく、これら的一部または全部はエステルあるいは他の結合により他の脂肪酸残基に結合されていてもよい。もう一方の脂肪酸残基は、存在する場合には、Fと同一であるか、あるいは異なってもよく、そして相互に同一であるか、あるいは異なってもよい。このヒドロキシル基は、すべて、この脂肪酸残基の一つあるいはそれ以上の上に存在してもよく；これらはすべてRの上に存在してもよく；あるいは一部は一つあるいはそれ以上の脂肪酸残基の上に、一部はRの上に存在してもよい。

20

## 【0017】

20

脂肪酸の好適なポリヒドロキシルエステルの類の内、一つの好適な群はポリヒドロキシリセリドである。一般に、グリセリドは、化学式  $H-O-C(H_2O)-C(H_2O)-C(H_2O)-O-H$  を有するグリセロールと脂肪酸のエステルである。グリセロールのヒドロキシル官能基の1個、2個、または3個がエステル結合により脂肪酸の残基に結合する場合には、得られる化合物は、それぞれモノー、ジー、あるいはトリグリセリドとして知られる。種々のトリグリセリドは天然に見出され、例えば R. T. Morrison and R. N. Boyd により「有機化学、第3版 (Organic Chemistry, 3rd edition)」、Allison and Bacon 出版、1973 で記述されているように脂として知られる。天然起源の脂の大部分は、いくつかの異なる長さおよび／または組成の脂肪酸の残基を含有する。同様に、脂肪酸の種々のモノー、ジー、及びトリグリセリド、特に天然に見出されるものは油として知られる。本明細書では、油と脂は同義語とされる。本発明で使用される脂肪ポリオールの範囲の中に含まれない非変成ヒマシ油とリシノール酸の非変成エステルを除いて、一つ以上のヒドロキシル基を有するいかなるグリセリドも本発明での使用に好適な脂肪ポリオールである。このヒドロキシル基はこの分子のグリセロール部分の上に、この脂肪酸残基の一つあるいはそれ以上の上に、あるいはこれらの両方の上に存在してもよい。本発明において脂肪ポリオールとして好適なグリセリドのいくつかの例は、グリセロールステアレート、グリセロールモノヒドロキシステアレート、グリセロールビスヒドロキシステアレート、及びグリセロールトリスヒドロキシステアレートである。本発明において脂肪ポリオールとして好適ないくつかの他のグリセリドは、*Domarobo theca pluvialis* または *Lesquerella fendleri* の油などの、脂肪酸残基上にヒドロキシル基を有するヒマシ油以外の天然起源の油である。

30

## 【0018】

40

脂肪酸の好適なポリヒドロキシルエステルの別の群は、グリセロール以外のマルチヒドロキシアルコールと一つあるいはそれ以上の脂肪酸のエステルである。好適なマルチヒドロキシアルコールは、例えば、エチレングリコールとポリエステルポリオールの製造に好適な他のジオールを包含する。このようなエステルのいくつかの例は、エチレングリコ

50

ールヒドロキシステアレートヒドロキシステアレートである。

【0019】

天然起源の脂および／または天然起源の油の誘導体を形成することにより、脂肪酸のエステルである多数の好適な脂肪ポリオールを製造することができる。本明細書において「誘導体」は、脂肪酸残基と油および／または脂分子の残部の間のエステル結合を破壊しない化学変成の結果を意味する。脂肪化合物の誘導体の製造方法は、F. C. Naughtonにより「 Kirk-Othmer 化学工業大辞典 (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology) 、 John Wiley & Sons、1993」の「ヒマシ油 (Castor Oil) 」で教示されている。例えば、この脂肪酸残基が二重結合を含有する場合には、いくつかの可能な誘導体変成は、二重結合部位での水素化、エポキシ化、ハロゲン化、またはスルホン化を包含する。他の例においては、この脂肪酸残基がヒドロキシルを含有する場合には、このヒドロキシル基は、例えば、脱水、ハロゲン化、アルコキシ化、エステル化、またはスルホン化を含む方法により変成されてもよい。脂肪酸エステルの誘導体は、このエステルの「変成」形とも呼ばれ；このような誘導体変成が無い場合には、このエステルは「非変成」と呼ばれる。

【0020】

天然油の誘導体である一組の好適な脂肪酸のエステルは、天然トリグリセリドのヒドロキシル化生成物とこれらの対応するモノー及びジグリセリドのヒドロキシル化生成物の組である。天然油のヒドロキシル化の一つの方法は、ヒドロキシル官能基をこの油の脂肪酸残基中に組み込まれている二重結合に付加することを伴う。油中の二重結合をヒドロキシル化する一つの方法は、英国特許 G B 2 2 7 8 3 5 0 B で教示されている。例えば、大豆油、アマニ油、菜種油またはキリ油などの多数の天然油はこのような二重結合を有する。このように、ヒドロキシル化大豆油、ヒドロキシル化アマニ油、ヒドロキシル化菜種油、及びヒドロキシル化キリ油は、これらがポリオールである限り、本発明での使用に好適な脂肪ポリオールの例である。同様に、これらの油から製造されるモノーあるいはジグリセリドをヒドロキシル化すると、この生成物がポリオールである限り、好適な脂肪ポリオールが生成する。

【0021】

一つの普遍的なトリグリセリドは、大部分がリシノール酸のトリグリセリドであるヒマシ油である。ヒマシ油自体（すなわち、非変成ヒマシ油）は本発明の脂肪ポリオールとして好適とは考えられない。同様に、リシノール酸の非変成エステルは本発明の脂肪ポリオールとして好適とは考えられない。本明細書で使用される「リシノール酸のエステル」は、例えばグリセロールビスリシノレートなどのリシノール酸の複数の残基を有する化合物を包含するが、リシノール酸以外の脂肪酸の一つあるいはそれ以上の残基を含む化合物を包含しない。ヒマシ油の誘導体と 2 個あるいはそれ以上のヒドロキシル官能基を有する（すなわち、ポリヒドロキシルである）リシノール酸のエステルの誘導体は、本発明の脂肪ポリオールとして好適である。このような好適な誘導体は、得られる化合物がポリヒドロキシルである場合には、例えば、水素化、ヒドロキシル化、アルキルヒドロキシル化、他の官能基の付加、アルコール分解、加水分解、エポキシ化、ハロゲン化、スルホン化、またはこれらの組み合わせの結果を包含する。ヒマシ油の好適な誘導体および／またはリシノール酸のエステルのいくつかの例は、水素化ヒマシ油とリシノール酸の水素化ジグリセリドを包含する。

【0022】

リシノール酸以外の脂肪酸のいかなるポリヒドロキシルモノー、ジー、あるいはトリグリセリドも本発明の脂肪ポリオールとして好適である。ポリヒドロキシルであるこれらの誘導体も好適である。

【0023】

本発明での使用に好適な脂肪ポリオールのもう一つの類は、本明細書では「重合脂肪ポリオール」と集合的に呼ばれる脂および／または油のポリヒドロキシルオリゴマーとポリマ

10

20

30

40

50

一の群である。脂および／または油は種々の反応によりオリゴマー化あるいは重合可能であり；例えば、この脂または油が二重結合を含有する場合には、二重結合での酸化的重合によりあるいは他の反応によりオリゴマー化あるいは重合可能である。脂または油のオリゴマー化または重合の結果は、本明細書では「重合油」と呼ばれる。本発明の重合型脂肪ポリオールとして好適な重合油は、油のオリゴマー化および／または重合の結果；変成油のオリゴマー化および／または重合の結果；変成および／または非変成油を含む油の混合物の共オリゴマー化および／または共重合の結果を包含する。また、重合型脂肪ポリオールと重合型脂肪ポリオールの変成物との混合物も好適である。一つの好ましい重合油は時に「吹込油」と呼ばれる重合ヒマシ油である。この重合は種々の方法で実施可能であり；結果はこの重合ヒマシ油の粘度によりしばしば特性化される。重合ヒマシ油を本発明で使用する場合、500～100,000センチポイズの粘度の重合ヒマシ油が好適であり；好ましいのは1,500～20,000センチポイズであり；より好ましいのは1,500～15,000センチポイズであり；よりいっそう好ましいのは2,500～4,000センチポイズである。

## 【0024】

本発明の実施に好適な脂肪ポリオールの一つの追加的な類は、化学式  $A-C(=O)-N(R^1)-R^2$  を有する脂肪酸のアミドであり、ここで、Aは脂肪酸残基であり、そして  $R^1$  と  $R^2$  は独立に水素原子または有機基のいずれかである。 $R^1$  と  $R^2$  は脂肪酸残基および／または官能基を独立に包含してもよい。このヒドロキシル基は、この分子が少なくとも2個のヒドロキシル基を有する限り、A、 $R^1$ 、または  $R^2$  のいずれか、あるいは全部の上に存在してもよい。好適な脂肪酸アミドは、上述の好適な脂肪酸とこれらのエステルと同一の種類の脂肪酸残基をベースとしている。脂肪酸アミドの一つの好適な群は、ヒドロキシル基を有するA；Hである  $R^1$ ；及び1～8個の炭素原子のアルキルアルコールである  $R^2$  を有する。アミドのこの群の例は、N-(2-ヒドロキシエチル)-1,2-ヒドロキシステアラミドである。脂肪酸アミドの第2の好適な基は、ヒドロキシル基を有するA；Hである  $R^1$ ；及び式  $R^4-NHCOR^3$  を有し、ここで  $R^3$  はヒドロキシル基を有する脂肪酸（Aと同一であるか、あるいは異なる）であり、そして  $R^4$  は1～8個の炭素原子のアルキル基である  $R^2$  を有する。アミドのこの第2の群の例は、N,N'-エチレンビス1,2-ヒドロキシステアラミドである。

## 【0025】

いくつかの好ましい脂肪ポリオールは、不飽和あるいは多不飽和の天然油のヒドロキシル化生成物、不飽和あるいは多不飽和のポリヒドロキシル天然油の水素化生成物、アルキルヒドロキシ脂肪酸のポリヒドロキシルエステル、重合天然油、及び脂肪酸のアルキルヒドロキシ化アミドである。更に好ましいのは、ヒドロキシ化大豆油、水素化ヒマシ油、重合ヒマシ油、ヒドロキシエチルリシノレート、及びヒドロキシエチルリシノールアミドである。最も好ましいのは重合ヒマシ油である。

## 【0026】

本発明のある実施形態での使用に好適な脂肪ポリオールの量は、成分の混和物中の全ポリオールの全重量基準で0.5%～50重量%である。好ましくは、0.8%～20%であり；より好ましくは1%～9%であり；よりいっそう好ましくは2%～8%であり、最も好ましくは3%～6%である。

## 【0027】

本発明のある実施形態においては、この成分は少なくとも一つのアンハイドライド官能性ポリマーを包含する。本明細書において「アンハイドライド官能性ポリマー」とは、アンハイドライド基を含有する樹脂、オリゴマー、あるいはポリマーを意味する。このアンハイドライド官能性ポリマーの分子は、平均として1分子当たり少なくとも1個のアンハイドライド官能基を有する。アンハイドライド官能性ポリマーは、少なくとも一つのビニルモノマーと少なくとも一つのビニル含有アンハイドライドモノマーを共重合することにより製造されてもよい。好適なビニルモノマーは、例えば、ブテン、ヘキセン、デセン、ジイソブチレンなどの1-アルケン；炭化水素ジエン；置換ジエン；アクリル及びメタアク

リル酸；アクリル及びメタアクリル酸のエステル；アクリル及びメタアクリル酸の置換エステル；スチレン；置換スチレン；及びこれらの混合物を包含する。好ましいのはスチレンである。好適なビニル含有アンハイドライドモノマーは、例えば、無水マレイン酸、アルケン置換無水コハク酸、メチルシクロペンタジエンの無水マレイン酸付加物、これらの置換物、及びこれらの混合物を包含する。好ましいのは無水マレイン酸である。

#### 【0028】

アンハイドライド官能性ポリマーを包含する本発明の実施態様において、好ましいアンハイドライド官能性ポリマーは、スチレン、置換スチレン、またはこれらの混合物と無水マレイン酸のコポリマーである。より好ましいのは、「スチレン／無水マレイン酸コポリマー樹脂」または「SMA樹脂」または類似の名称でも呼ばれるスチレン／無水マレイン酸コポリマーである。スチレン／無水マレイン酸コポリマーは、*Atofina Chemicals, Inc.* から入手できる刊行物「SMA樹脂 (SMA Resins)」に記述されたものである。本明細書において「スチレン／無水マレイン酸コポリマー」とは、このコポリマーの重量基準で少なくとも90重量パーセントのスチレンと無水マレイン酸の共重合された残基を含有し、他のモノマーの0～10重量パーセントの共重合された残基を含有するコポリマーを意味する。好適なスチレン／無水マレイン酸コポリマーは、エステル化または他の化学的変成により変成を受けていないスチレン／無水マレイン酸コポリマーであるスチレン／無水マレイン酸の「ベース」コポリマーを包含し；また、アンハイドライド基の一部が有機アルコールとの反応を受けて、カルボキシル基とエステル基を形成する「部分エステル化」スチレン／無水マレイン酸コポリマーも含まれ；そしてまた、このアンハイドライド基がすべて有機アルコールとの反応を受けた「完全エステル化」スチレン／無水マレイン酸コポリマーも含まれる。好ましいのは部分エステル化スチレン／無水マレイン酸コポリマーである。

#### 【0029】

本発明のある実施形態においては、この成分は100～300のヒドロキシル価と1,000～4,000のMnを有する少なくとも一つのスチレン／アリルアルコール (SAA) 付加コポリマーを包含する。このようなコポリマーは、モル基準で70スチレン／30アリルアルコールであると開示されている SAA-100 とモル基準で80スチレン／20アリルアルコールであると開示されている SAA-103 など *Lyondele Chemical* (テキサス州、ヒューストン (Houston, Texas)) から市販されている。本明細書において「スチレン／アリルアルコール付加コポリマー」とは、このコポリマーの重量基準で少なくとも90重量パーセントのスチレンとアリルアルコールの共重合された残基を含有するが、他の共重合されたモノマーを10重量パーセント未満の程度で排除しないコポリマーを意味する。

#### 【0030】

また、本発明の実施においては、スチレン、無水マレイン酸、アリルアルコール、及びこのモノマー混合物の重量基準で10重量%までの他のモノマーを包含するモノマー混合物から作られたコポリマーも意図される。

#### 【0031】

本発明の成分は、成分の全重量基準で重量で好ましくは1%未満の水、より好ましくは0.2%未満の水、よりいっそう好ましくは0.1%未満の水を含有する。

#### 【0032】

この成分は、好ましくは不活性な、乾燥した環境中で慣用の手段により混合され、そして好ましくは50℃～120℃の温度で好ましくは25未満のヒドロキシル価に達するのに充分な時間、更に好ましくは5未満のヒドロキシル価となるのに充分な時間反応されてもよい。このアンハイドライド官能性ポリマーは、本発明で使用される場合、好ましくはポリイソシアネートとの反応の前に少なくとも一つの非イソシアネート含有成分と加熱及び混合することにより可溶化される。任意に、例えば、3級アミンまたはスズをベースとした触媒などの触媒をこの反応の前、間、あるいは後のいずれかでこの成分と混和して、この接着剤組成物を形成してもよい。このような任意の触媒を使用する場合、通常の使用レ

10

20

30

40

50

ベルは、混和された成分の全重量基準で0.3重量%未満である。NCO官能性接着剤である本発明の接着剤組成物は、好ましくは使用するまで不活性な、乾燥雰囲気下で貯蔵される。

### 【0033】

維持することが望ましいNCO官能基の反応性に相応の配慮をしながら、充填剤、顔料、粘着剤、可塑剤、流動性変成剤、熱可塑性アクリル樹脂などの追加的な慣用の成分を混和することにより、このホットメルト接着剤組成物を配合してもよい。本発明で必要とされる第1のポリオールと脂肪ポリオールに加えて、非変成ヒマシ油および/またはリシノール酸の非変成エステルがこの成分に添加されてもよい。

### 【0034】

本発明の接着剤組成物を特性付けする有用な方法は遊離のNCO含量である。この遊離のNCO含量は接着剤組成物の全重量基準での遊離NCOの重量パーセントである。遊離のNCOはこの混和物中に存在する反応性H原子と1:1の当量基準で釣り合う必要量よりも過剰なNCO量である。反応性H原子はこのNCO基と完全に、あるいはほぼ完全に反応すると考えられるH原子である。この反応性H原子に包含されるのは、ヒドロキシル基及びカルボキシル基中のH原子である。ある場合には、アンハイドライド基がこの組成物中に存在するならば、ポリオール上のヒドロキシル基はこのアンハイドライド基と反応して、カルボキシル基と、ポリオールとアンハイドライド官能性ポリマーの間のエステル結合を生成すると考えられる。当業者ならば、この反応は、起こる場合には、反応性H原子の数の正味の変化を起こさないことを認識するであろう。本発明の実施においては、好適な混和物は、0.2%~15%、好ましくは0.5%~10%、より好ましくは1%~8%の遊離のNCO含量を有する。

### 【0035】

本発明の実施においては、当量基準で表した混和された成分のすべてのNCO/OH基の比は1.3/1と5/1の間である。NCO/OH基の好ましい比は、本発明を実施する者がこの接着剤に意図する用途に依存する。多数の予想される使用に対して、この比は臨界的でなく、1.4/1、1.6/1、1.8/1、2/1、2.2/1、2.4/1、及び2.6/1の比の値はすべて有用である。いくつかの使用に対しては、高レベルのグリーン強度（すなわち、この水分硬化反応が完結する前の冷たい接着剤の接着強さ）が望ましく、このような使用に対して、過剰のイソシアネート基を持つ接着剤組成物を提供するためには、NCO/OH基の好ましい比は、1.9/1と2.9/1の間であり、より好ましくは2.0/1と2.8/1の間であり、よりいっそう好ましくは2.2/1と2.7/1の間であり、最も好ましくは2.3/1と2.4/1の間である。

### 【0036】

基材を接着する本発明の方法においては、この接着剤を塗布装置に輸送し、そして水分の存在下でこの接着剤を第1の基材に塗布するために、ポンプ輸送または重力供給などにより輸送するのに好適な粘度を得るために、この水分反応型ホットメルト接着剤を加熱する。この温度は、好適な粘度を得るために充分高くなければならないが、過度の劣化またはこの接着剤に及ぼす他の望ましくない影響を避けるために充分低くなければならない。通常の温度は、40℃~200℃、好ましくは50℃から160℃、よりいっそう好ましくは100℃~150℃の範囲内にある。

### 【0037】

例えば、加熱噴霧塗布機、加熱ビーズ塗布機、加熱ノズル、及び加熱ロールコーティングなどの慣用の手段によりこの接着剤の塗布を行なって、接着剤の連続あるいは不連続なフィルムを所望により形成してもよい。また、例えばへらまたは他の塗布機などの手持ちの道具により例えば人力でこの接着剤をこの基材に塗布してもよい。この基材の一つが布である場合には、1~50g/m<sup>2</sup>の低いレベルで塗布してもよいが、この接着剤は、通常、50~250g/m<sup>2</sup>(4~20g/ft<sup>2</sup>)のレベルで塗布される。この水分、すなわちNCO官能基との反応を行ない、それにより塗布された接着剤の最終凝集強度を増加させると予測される水は、例えば、周囲湿度、人工的に増大させたあるいは制御された加湿空

10

20

30

40

50

気、水滴のミスト、または塗布された接着剤に接触する液体の水の噴霧の結果であると予想される。この水分は、例えば、アミンなどの他のNCO官能基反応性成分により増大されてもよいと更に予想される。また、このポリマー組成物と水分の間の反応はこの混和物中の触媒の存在により本明細書で上述されるように増大されてもよいと更に予想される。次に、この塗布された接着剤は第2の基材により接触されて、複合構造物を提供する。好ましくは、この接着剤は、この接着剤が実質的に室温以上の温度を有する間に、第2の基材により接触される。このように形成された複合構造物をローラーの間を通して、基材の接着剤との接触を増大させることなどにより場合によっては圧力を印加し、その後この複合構造物を冷却するか、あるいは冷却させる。別な実施形態においては、この接着剤をこの第1の基材の2つの表面に同時、あるいは順次塗布してもよく、次に、この接着剤で被覆された表面を同一であるか、あるいは異なってもよい2つの異なる基材と同時に、あるいは順次接着する。本明細書で述べる方法の前または後で同一の、あるいは異なる接着剤を用いて、この複合構造物を他の基材に引き続いて接着してもよいと更に予想される。本発明の方法において接着を受ける基材は同一であるか、あるいは異なってもよく、そして例えば、金属、木材、連結木材製品、紙、エラストマー、織布と不織布、及びプラスチックであって、平滑な、あるいは構造のある表面を有してもよいものを包含し、ロール、シート、フィルム、箔などの形で提供される。これらは、例えば、ラワンマホガニー合板、含浸紙、押し出しポリスチレンフォーム、発泡ポリスチレンフォーム、ガラス纖維補強ポリエステル、ポリエステル布、高圧あるいは低圧ラミネート、合板、アルミニウム、鋼、ポリ塩化ビニル、合成ゴム、ポリマープレンド、及びエンジニアリングプラスチックを包含する。

10

20

#### 【0038】

本発明のある実施形態においては、接着される基材は相対的に薄く、平坦であり、そしてこのような場合にはこの複合物品はラミネートまたは積層構造物と呼ばれる。

#### 【0039】

本発明の明細書と請求項の目的には、本明細書で明示された範囲と比の限界は組み合わせ可能であることを理解すべきである。例えば、40～200及び50～160の範囲を特定なパラメーターに対して明示する場合には、40～160及び50～200の範囲も意図されると理解される。

30

#### 【0040】

次の実施例は、本発明とこの試験方法により得られる結果を例示するために提示される。

#### 【0041】

##### 試験方法

粘度：この接着剤を100℃まで加熱する。少量を手持ちのへらにより抜き出し、ラワン材などの平坦な基材上に拡げる。この接着剤が容易に拡がり、この基材から流れ落ちないならば、この粘度は「良好」と判断される。

#### 【0042】

接着：接着剤を粘度試験におけるように一つの基材上に拡げる。なお温かい間に、第2の基材をこの接着剤上にプレスし、この複合体を実験室周囲条件下で24～48時間貯蔵する。次に、基材片を裂開（c leavage）モードで引き剥がし、そして破壊モードを観察する。基材と接着剤との界面が無傷のままで基材片の一方あるいは両方が破壊されたならば、接着は「優」と判断される。

40

#### 【0043】

定義（次の略号をこの実施例で使用する）

2/4MDI：2,4'-MDIと4,4'-MDI等モルの混合物（Bayer, Inc.）

DEG-PA：ジエチレングリコール-無水フタル酸（ヒドロキシル価ほぼ56）（Stepanpol（登録商標）PD-56, Stepan Chemical）

HCO：水素化ヒマシ油

HER：ヒドロキシエチルリシノールアミド

50

M D I : ジフェニルメタンジイソシアネート

P P G : ポリプロピレングリコール (M<sub>w</sub> ほぼ 1,000, P P G 1025, B A S F C o r p.)

S A A 1 0 0 : 70スチレン／30アリルアルコール、モル基準、コポリマー M<sub>n</sub> = 1500、ヒドロキシル価 = 210、Lyondell Chemical

S A A 1 0 3 : 80スチレン／20アリルアルコール、モル基準、コポリマー M<sub>n</sub> = 3200、ヒドロキシル価 = 125、Lyondell Chemical

S A M S : スチレン／ $\alpha$ -メチルスチレンコポリマー樹脂

S M A : スチレン／無水マレイン酸部分エステル化コポリマー (M<sub>w</sub> ほぼ 7000, At of fina Chemicals, SMA 1440) 10

P S O : ポリヒドロキシル化大豆油

#### 【0044】

##### 【実施例】

###### 実施例 1

ガス入口管、温度計、スターラー及び加熱ジャケット付きの1リットルの反応容器を組み立てる。10gのSMA1440(スチレン／無水マレイン酸部分エステル化ポリマー, M<sub>w</sub> ほぼ 7000, At of fina Chemicals)、20gのP P G 1025、及び15gのポリヒドロキシル化大豆油をこの反応容器に添加し、攪拌しながら温度を110℃まで上げる。110℃及び711mm(28インチ)の水銀柱の真空で30分保持した後、温度を80℃まで下げる。105gの2／4MDI混合物を添加し、711mm(28インチ)の水銀柱下で、攪拌しながら温度を80～100℃で1時間保持する。270gのD E G - P Aを添加し、711mm(28インチ)の水銀柱下で、攪拌しながら反応温度を80～100℃で更に1時間保持する。この時点でこの反応生成物を熱いうちにこの反応容器から容器に注ぎ、次に乾燥室素中で覆い、封をする。

#### 【0045】

###### 実施例 2～8

実施例 1 の方法を用いて、次の組成物を製造する(実施例 1 も示す)。

###### 【表 1】

	1	2	3	4	5	6	7	8
	SMA	SMA	SMA	SMA	SMA	SMA	SMA	SMA
コポリマー	タイプ %	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
ポリエーテル	タイプ %	PPG						
ポリオール	タイプ %	4.7	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
ポリエステル	タイプ %	DEG·PA						
ポリオール	タイプ %	64.3	65.8	62.8	57.8	64.3	65.8	62.8
脂肪	タイプ %	PSO	PSO	PSO	PSO	HCO	HCO	HCO
ポリオール	タイプ %	3.6	2	5	10	3.6	2	5
イソシアネート	タイプ %	2/4 MDI						
	25	25	25	25	25	25	25	25

【0046】

実施例9～12

実施例1の方法を用いて、次の組成物を製造する。

【表2】

10

20

30

40

50

		9	10	11	12
コポリマー	タイプ	SAA103	SAA103	SAA103	SAA103
	%	10	10	10	10
ポリエーテル ポリオール	タイプ	PPG	PPG	PPG	PPG
	%	16	16	16	14
ポリエステル ポリオール	タイプ	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA	DEG-PA
	%	39.4	41	38	35
脂肪 ポリオール	タイプ	HER	HER	HER	HER
	%	3.6	2	5	10
ポリ イソシアネート	タイプ	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI	4,4' MDI
	%	31	31	31	31

【0047】

実施例 1 3 ~ 20

実施例 1 の方法を用いて、次の組成物を製造する。

【表 3】

	13	14	15	16	17	18	19	20
コポリマー	タイプ	SAA100						
%	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
ポリエーテル	タイプ	PPG						
%	18.9	18.9	18	16	18.0	18.3	18	16
ポリエスチル	タイプ	DEG-PA						
%	50.9	51.7	49.6	46.6	50.7	51.7	47.6	42.6
脂肪	タイプ	PSO	PSO	PSO	PSO	HER	HER	HER
%	2.8	2	5	10	2.8	2	5	10
ポリオール	タイプ	4,4' MDI						
%	19.8	19.8	19.8	19.8	20.9	20.4	21.8	23.8
イソシアネート	タイプ	SAMS						
%	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
他のポリマー								

【0048】

実施例21：粘性試験

実施例1～20を粘度について試験し、すべて「良好」である。

【0049】

10

20

30

40

50

## 実施例 2 2 : 接着性試験

実施例 1 ~ 2 0 を接着について試験し、すべて「優」である。

## 【0 0 5 0】

## 実施例 2 3 ~ 2 4

実施例 1 の方法を用いて、次の組成物を製造した。

## 【表 4】

		23	24
コポリマー	タイプ	SAA103	SAA103
	%	10	10
ポリエーテル ポリオール	タイプ	PPG 1025	PPG 1025
	%	18.5	18.5
ポリエステル ポリオール	タイプ	PD 56	PD 56
	%	37	37
脂肪 ポリオール	タイプ	Pale(登録商標)4*	Pale(登録商標)4*
	%	3	2
ポリ イソシアネート	タイプ	4,4' MDI	4,4' MDI
	%	31.5	31.5
その他	タイプ	なし	ヒマシ油
	%		1

(\*) Pale (登録商標) 4 は重合ヒマシ油 (K e l o t h I n t e r n a t i o n a l ) である。

## 【0 0 5 1】

## 実施例 2 5 : 粘性試験

実施例 2 3 ~ 2 4 を粘度について試験し、すべて「良好」であった。

## 【0 0 5 2】

## 実施例 2 6 : 接着性試験

実施例 2 3 ~ 2 4 を接着について試験し、すべて「優」であった。

10

20

30

---

フロントページの続き

(72)発明者 ラリー・フランク・ブリンクマン

アメリカ合衆国イリノイ州60098, ウッドストック, ハルマ・レーン・11616

Fターム(参考) 4J034 BA07 DB03 DC02 DC06 DC12 DC35 DC37 DC42 DF01 DF16  
DF20 DF21 DF22 DG03 DG04 DG05 DG09 DG10 EA01 EA07  
EA11 EA12 EA13 HA01 HA06 HA07 HA08 HA09 HB11 HC01  
HC02 HC03 HC11 HC12 HC22 HC46 HC52 HC54 HC61 HC63  
HC64 HC65 HC66 HC67 HC71 JA42 LA08 QA03 QB12 QC05  
QD06 RA08  
4J040 JB04 PA13 PA34